



DEUTSCHES  
PATENTAMT

Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3139618 A1

⑤① Int. Cl. 3:  
C 09 D 3/49  
C 09 D 5/25  
H 05 B 3/00

②① Aktenzeichen:  
②② Anmeldetag:  
④③ Offenlegungstag:

P 31 39 618.6  
6. 10. 81  
2. 9. 82

③④ Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
08.10.80 US 194975

⑦① Anmelder:  
General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

⑦④ Vertreter:  
Schüler, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 6000  
Frankfurt

⑦② Erfinder:  
Pauze, Denis Robert, Glenville, N.Y., US

*Patenteigentum*

Vorgezogene Offenlegung gem. § 24 Nr. 2 PatG beantragt

⑤④ »Lösliche, für die Isolierung elektrischer Leiter geeignete Überzugszubereitung«

Die Erfindung betrifft elektrische Überzugszubereitungen mit einem Gehalt an gemischten Polyesterimiden und 1 bis 20 Gewichtsprozent Gesamtfeststoffen eines Amidimids mit Ester-Endgruppen. Derartige Zubereitungen liefern Isolationsüberzüge auf elektrischen Leitern, die eine überlegene Glätte, auch nach Beschichtungsarbeitsweisen mit hoher Geschwindigkeit, aufweisen.

(31 39 618)

DE 3139618 A1

DE 3139618 A1

Dr. rer. nat. Horst Schüler  
PATENTANWALT

3139618  
6000 Frankfurt/Main 1, 5. Okt. 1981  
Kaiserstrasse 41 Um./Dr. Sb./he.  
Telefon (0611) 23 55 55  
Telex 04-16759 mapat d  
Postscheck-Konto: 2824 20-602 Frankfurt/M.  
Bankkonto: 225/0389  
Deutsche Bank AG, Frankfurt/M.

8785-60IN-623

GENERAL ELECTRIC COMPANY  
1 River Road  
Schenectady, N.Y./U.S.A.  
P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Lösliche, für die Isolierung elektrischer Leiter geeignete Überzugszubereitung, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Mischung aus

- (A) einem Polyesterimid, erhalten durch Erhitzen der nachfolgenden Bestandteile, nämlich
- (a) eines aromatischen Diamins,
  - (b) eines aromatischen Carbonsäureanhydrids, das zumindest eine weitere Carbonsäuregruppe enthält,
  - (c) von Terephthalsäure oder einem reaktionsfähigen Derivat derselben,
  - (d) eines mehrwertigen Alkohols mit zumindest drei Hydroxylgruppen,
  - (e) eines Alkylenglykols,

und 1 bis 20 Gewichtsprozent Gesamtfeststoffen von

- (B) einem Polyesteramidimid, erhalten durch Erhitzen
- (a) einer Tricarbonsäure-Verbindung,
  - (b) eines Polyamins, und
  - (c) einer aliphatischen Dicarbonsäure, und
- anschließendem Erhitzen mit
- (d) einem Alkylenglykol,
- enthält.

2. Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet

k e n n z e i c h n e t, daß der Feststoffgehalt zumindest 25 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile der Gesamtzubereitung beträgt und die Zubereitung homogen dispergiert in einem Lösungsmittelmedium vorliegt, das überwiegend Kresol, allein, oder in weiterer Kombination mit einem Kohlenwasserstoff, enthält.

3. Zubereitung nach Anspruch 1, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t, daß das Erhitzen bei einer Temperatur im Bereich von etwa 190°C bis etwa 250°C durchgeführt wird.

4. Zubereitung nach Anspruch 1, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t, daß sie auch ein Alkyltitanat enthält.

5. Überzug für elektrische Leiter, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t, daß er ein gemischtes Polyesterimid-Polyesteramidimid-Produkt enthält, erhalten durch Erhitzen der nachfolgenden Bestandteile auf Temperaturen im Bereich von etwa 180°C bis etwa 220°C, nämlich von

- (A) (a) Methyldianilin,
  - (b) Trimellithsäureanhydrid,
  - (c) Terephthalsäure,
  - (d) Tris(2-hydroxyäthyl)-isocyanurat,  
und
  - (e) Äthylenglykol, und
- (B) (a) Trimellithsäureanhydrid,
  - (b) Methyldianilin,
  - (c) Azelain- oder Adipinsäure, und  
anschließend,
  - (d) Äthylenglykol

bis zwei Harze erhalten werden, und Mischen derselben unter

Gewährleistung eines Gehaltes von 1 bis 20 Gewichtsprozent an Gesamtfeststoffen von B.

6. Drahtlack für einen elektrischen Leiter nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß er auch Tetraisopropyltitanat enthält.

7. Elektrischer Leiter, dadurch gekennzeichnet, daß er mit einer kontinuierlichen Ummantelung der gemischten Polyesterimid-Polyesteramidimid-Harzzubereitung nach Anspruch 1 versehen ist.

8. Elektrischer Leiter, dadurch gekennzeichnet, daß er mit einer kontinuierlichen Ummantelung der gemischten Polyesterimid-Polyesteramidimid-Harzzubereitung nach Anspruch 5 versehen ist.

9. Elektrischer Leiter, dadurch gekennzeichnet, daß er mit einer kontinuierlichen Ummantelung der gemischten Polyesterimid-Polyesteramidimid-Harzzubereitung nach Anspruch 1, und einer zweiten kontinuierlichen Ummantelung von geringerer Wandstärke aus einem Drahtlack von verschiedenartigem Typ, welche die Polyesterimid-Polyesteramidimid-Ummantelung unmittelbar umhüllt, versehen ist.

10. Elektrischer Leiter, dadurch gekennzeichnet, daß er mit einer kontinuierlichen Ummantelung der gemischten Polyesterimid-Polyesteramidimid-Harzzubereitung nach Anspruch 5, und einer zweiten kontinuierlichen Ummantelung von geringerer Wandstärke aus einem Drahtlack von verschiedenartigem Typ, welche die Polyesterimid-Polyesteramidimid-Ummantelung unmittelbar umhüllt, versehen ist.

11. Elektrischer Leiter, d a d u r c h g e k e n n -  
z e i c h n e t, daß er mit einer kontinuierlichen Umman-  
telung eines ersten Drahtlacks, der frei von gemischtem  
Polyesterimid-Polyesteramidimid ist, und einer zweiten  
kontinuierlichen Ummantelung von geringerer Wandstärke  
aus einer gemischten Polyesterimid-Polyesteramidimid-Zube-  
reitung mit hohem Feststoffgehalt nach Anspruch 1, welche  
die erste Drahtlack-Ummantelung unmittelbar umhüllt, ver-  
sehen ist.

12. Elektrischer Leiter, d a d u r c h g e k e n n -  
z e i c h n e t, daß er mit einer kontinuierlichen Umman-  
telung eines ersten Drahtlacks, der frei von gemischtem  
Polyesterimid-Polyesteramidimid ist, und einer zweiten  
kontinuierlichen Ummantelung von geringerer Wandstärke  
aus einer gemischten Polyesterimid-Polyesteramidimid-Zube-  
reitung mit hohem Feststoffgehalt nach Anspruch 5, welche  
die erste Drahtlack-Ummantelung unmittelbar umhüllt, ver-  
sehen ist.

\*\*\*\*\*

---

Lösliche, für die Isolierung elektrischer Leiter  
geeignete Überzugszubereitung

---

Diese Erfindung betrifft gemischte Polyesterimid-Polyesteramidimid-Überzugszubereitungen und damit beschichtete elektrische Leiter.

Die US-PS 3 697 471 beschreibt eine Gruppe von Polyesterimid-Harzen, die durch Umsetzen von zumindest einer mehrbasischen Säure oder einem funktionellen Derivat davon, und zumindest einem vielwertigen Alkohol oder einem funktionellen Derivat davon hergestellt werden, wobei zumindest einer der Reaktionsteilnehmer zumindest einen fünfgliedrigen Imidring zwischen den funktionellen Gruppen des Moleküls aufweist. Es wird weiterhin offenbart, daß die Reaktionsteilnehmer in einer kommerziellen Kresolmischung erhitzt und anschließend weiter in einer Mischung aus Naphtha und Kresol verdünnt und als Drahtlack für die Beschichtung von Kupferdraht zur Herstellung einer harten, thermisch beständigen Isolierung dafür verwenden werden können. Die US-PS 3 426 098 beschreibt Polyesterimid-Harze, in welchen der gesamte vielwertige Alkohol oder ein Teil davon Tris(2-

hydroxyäthyl)-isocyanurat enthält.

Die US-PS 3 555 113 beschreibt Mischungen aus polymeren Amidimidester-Drahtlacken und damit beschichtete Leiter. In dieser Patentschrift wird darauf hingewiesen, daß kalte Mischungen aus polymeren Amidimidestern und von 20 bis 60 % eines Terephthalsäurepolyesters Block-Copolymere bilden, wenn sie auf einem Leiter abgeschieden und gehärtet werden. Von derartigen Überzügen wird angegeben, daß sie eine bessere thermische Haltbarkeit als Überzüge aus den Polyamidimidester-Harzen allein besitzen.

Die US-PS 3 865 785 beschreibt Polyesteramidimid-Überzugszubereitungen mit besseren Wärmeschock-Eigenschaften als die Polyesterimid-Harze allein.

In allen Fällen, wo Polyesterimid-Harz als Überzug verwendet wird, ist die Glätte ein Problem, insbesondere dann, wenn höhere Beschichtungsgeschwindigkeiten angewandt wurden. Der Mangel an Glätte und die Blasenbildung verleihen nicht nur ein schlechtes Aussehen, sondern es werden auch die elektrischen Eigenschaften verschlechtert, wie dies durch die Anzahl der Brüche in der Isolierung in einer gegebenen Drahtlänge, z.B. in einer Länge von 61 m (200 feet) gemessen wird. Diese Probleme können bis zu einem gewissen Grade durch Verringerung der Beschichtungsgeschwindigkeit überwunden werden, jedoch führt dies zu Verlusten an Energie und Produktivität.

Es wurde nun gefunden, daß das Zumischen einer überraschend kleinen Menge eines Amidimid-Harzes mit Ester-Endgruppen in eine größere Menge eines Polyesterimid-Harzes eine Zubereitung liefert, die rasch und glatt in einer herkömmlichen

- 3 - 7.

Drahtbeschichtungsanlage läuft. Der beschichtete Draht ist, wie man ersehen kann, sowohl im Aussehen, als auch in den elektrischen Eigenschaften den besten beschichteten Drähten, die man im allgemeinen mit Polyesterimid allein erhalten kann, überlegen. Die gemischte Zubereitung kann als solche verwendet, sie kann zur Herstellung von dicken Schichten allein, und sie kann als Unterschicht oder als eine Oberschicht bei zweifach- oder mehrfachbeschichteten Leitern aller herkömmlichen Typen eingesetzt werden.

Gemäß der vorliegenden Erfindung werden lösliche, für die Isolierung elektrischer Leiter geeignete Überzugszubereitungen geschaffen, die eine Mischung aus

- (A) einem Polyesterimid, erhalten durch Erhitzen der nachfolgenden Bestandteile, nämlich
- (a) eines aromatischen Diamins,
  - (b) eines aromatischen Carbonsäureanhydrids, das zumindest eine weitere Carbonsäuregruppe enthält,
  - (c) von Terephthalsäure oder einem reaktionsfähigen Derivat derselben,
  - (d) eines mehrwertigen Alkohols mit zumindest drei Hydroxylgruppen,
  - (e) eines Alkylenglykols,
- und 1 bis 20 Gewichtsprozent Gesamtfeststoffen von
- (B) einem Polyesteramidimid, erhalten durch Erhitzen
- (a) einer Tricarbonsäure-Verbindung,
  - (b) eines Polyamins, und
  - (c) einer aliphatischen Dicarbonsäure, und
- anschließendem Erhitzen mit
- (d) einem Alkylenglykol,
- enthalten.

Unter den bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden

- /4 -



Erfindung sind elektrische Überzugszubereitungen, wie oben definiert, in welchen der Feststoffgehalt zumindest 25 Gewichtsprozent beträgt, solche, in welchen das Erhitzen bei einer Temperatur im Bereich von etwa 190° bis etwa 250°C durchgeführt wird, solche, die in einem Lösungsmittel, das Kresol allein, oder in Kombination mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff enthält, homogen dispergiert sind, und solche, die auch ein Alkyltitanat enthalten.

Durch die vorliegende Erfindung werden auch elektrische Leiter umfaßt, die mit einem kontinuierlichen Überzug der neuen Drahtlacke, als einziger Überzug, oder als Unterschicht, oder als Oberschicht, versehen und bei erhöhten Temperaturen gehärtet sind.

Bezüglich der Polyesterimid-Komponenten (A)(a) bis (e), einschließlich, sei gesagt, daß diese herkömmliche Komponenten sind, die dem Fachmann beispielsweise aus den eingangs erwähnten US-PSen 3 697 471 und 3 426 098 bekannt sind.

Zur Erläuterung kann die aromatische Diamin-Komponente (A)(a) Benzidin, Methyldianilin, Oxydianilin, Diaminodiphenylketon, -sulfon, -sulfoxid, Phenylendiamin, Tolyldiamin, Xyloldiamin, und dergleichen, umfassen. Vorzugsweise wird die Komponente (A)(a) Oxydianilin oder Methyldianilin, und insbesondere bevorzugt Methyldianilin, umfassen.

Zur Erläuterung sei angegeben, daß die Komponente (A)(b), nämlich das aromatische Carbonsäureanhydrid, das zumindest eine weitere Carbonsäuregruppe enthält, Pyromellithsäureanhydrid, Trimellithsäureanhydrid, Naphthalintetracarbonsäuredianhydrid, Benzophenon-2,3,2',3'-tetracarbonsäuredianhydrid, und dergleichen, umfassen kann. Die bevorzugten Kompo-

31.10.81

3139618

- 8 - 9

nenten (A)(b) sind Pyromellithsäureanhydrid oder Trimellithsäureanhydrid, und insbesondere Trimellithsäureanhydrid.

Typischerweise wird Terephthalsäure oder ein Di(niedrig)-alkylester ( $C_1$  bis  $C_6$ ), oder ein anderes reaktives Derivat, z.B. Amid, Acylhalogenid, etc., als Komponente (A)(c) verwendet. Eine kleinere Menge der Terephthalsäure kann durch eine andere Dicarbonsäure oder deren Derivat ersetzt werden, z.B. durch Isophthalsäure, Benzophenondicarbonsäure, Adipinsäure, etc. Bevorzugterweise wird die Komponente (A)(c) Dimethylterephthalat oder Terephthalsäure, und besonders bevorzugt Terephthalsäure enthalten.

Als weiterer Polyester bildender Bestandteil (A)(d) wird ein vielwertiger Alkohol mit zumindest drei Hydroxylgruppen verwendet. Es kann Glycerin, Pentaerythrit, 1,1,1-Trimethylolpropan, Sorbit, Mannit, Dipentaerythrit, Tris(2-hydroxyäthyl)-isocyanurat (THEIC), und dergleichen, verwendet werden. Vorzugsweise wird als Komponente (A)(d) Glycerin oder Tris(2-hydroxyäthyl)-isocyanurat, und besonders bevorzugt die letztgenannte Verbindung, eingesetzt.

Zur Erläuterung sei angeführt, daß die Alkylenglykol-Komponente (A)(d) Äthylenglykol, 1,4-Butandiol, Trimethylenglykol, Propylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, und dergleichen, einschließen wird. Vorzugsweise wird das Alkylenglykol Äthylenglykol sein.

Hinsichtlich der Polyesteramidimid-Komponenten (B)(a) bis (d), einschließlich, sei gesagt, daß diese herkömmliche Stoffe darstellen, die dem Fachmann beispielsweise durch die Lehren der oben erwähnten US-PS 3 865 785 wohlbekannt sind.

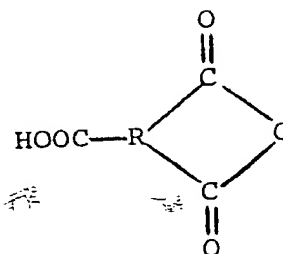
- /6 -

05.10.81

3139618

- 6 - 10.

Wenn auch Trimellithsäureanhydrid als das Tricarbonsäure-Material (B)(a) bevorzugt wird, sind dem Fachmann eine Anzahl von geeigneten Tricarbonsäure-Bestandteilen geläufig, die 2,6,7-Naphthalintricarbonsäureanhydrid, 3,3',4-Diphenyl-tricarbonsäureanhydrid, 3,3',4-Benzophenontricarbonsäureanhydrid, 1,3,4-Cyclopentantricarbonsäureanhydrid, 2,2',3-Diphenyltricarbonsäureanhydrid, Diphenylsulfon-3,3',4-tricarbonsäureanhydrid, Diphenylisopropyliden-3,3',4-tricarbonsäureanhydrid, 3,4,10-Perylen-tricarbonsäureanhydrid, 3,4-Dicarboxyphenyl-3-carboxyphenylätheranhydrid, Äthylen-tricarbonsäureanhydrid, 1,2,5-Naphthalintricarbonsäureanhydrid, 1,2,4-Butantricarbonsäureanhydrid, etc., umfassen. Die Tricarbonsäure-Materialien können durch die nachfolgende allgemeine Formel



gekennzeichnet sein, in welcher R ein dreiwertiger organischer Rest ist.

Die als Komponente (B)(b) brauchbaren aromatischen Polyamine können durch die nachfolgende allgemeine Formel

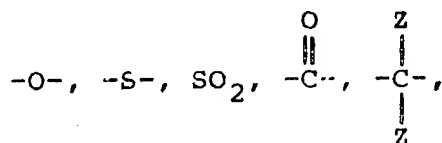


wiedergegeben werden, in welcher R' ein Diorganorest, beispielsweise ein heterocyclischer Rest, ein Alkylenrest, ein Arylenrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen und YGY ist, worin

- /7 -

-7-11.

Y Arylen, wie Phenylen, Toluylen, Anthrylen, Arylenalkylen, wie Phenylenäthylen, etc., bedeutet, G ein zweiwertiger Organorest, ausgewählt aus Alkylenresten mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,



ist, worin Z aus Methyl und Trihalogenmethyl, wie Trifluormethyl, Trichlormethyl, etc., ausgewählt ist, der Index n einen Wert von zumindest 2 hat, und X Wasserstoff, eine Amino- oder organische Gruppe, wie Alkylen, Arylen, etc., bedeutet, einschließlich derjenigen, die auch zumindest eine Aminogruppe enthalten. Unter den für die vorliegende Erfindung spezifisch brauchbaren Aminen, allein oder in Mischung, seien die nachfolgenden Verbindungen genannt:

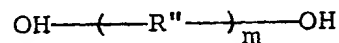
- 4,4'-Diamino-2,2'-sulfondiphenylmethan,
- Äthylendiamin,
- Benzoguanamin,
- m-Phenylendiamin,
- p-Phenylendiamin,
- 4,4'-Diaminodiphenylpropan,
- 4,4'-Diaminodiphenylmethanbenzidin,
- 4,4'-Diaminodiphenylsulfid,
- 4,4'-Diaminodiphenylsulfon,
- 3,3'-Diaminodiphenylsulfon,
- 4,4'-Diaminodiphenyläther.

Wiederum sind die bevorzugten Polyamine Oxydianilin oder Methyldianilin.

Das aliphatische Dicarbonsäure-Material (B)(c) kann gesät-

tigt oder ungesättigt sein und bis zu etwa 40 Kohlenstoffatome in der Kette enthalten. Derartige Materialien werden durch Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Korksäure, Pimelinsäure, Oxalsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Dodecandicarbonsäure und Fumarsäure erläutert. Es können die Anhydride verwendet werden.

Als Komponente (B)(d) kann irgendeine aus der Reihe der Diole oder Glykole verwendet werden. Zum Beispiel können solche Verbindungen der allgemeinen Formel



verwendet werden, in welcher der Index m typischerweise einen Wert von etwa 2 bis etwa 12 oder höher aufweist und R'' bevorzugt, obwohl nicht notwendigerweise, eine Alkylengruppe ist. Von diesen Diolen oder Glykolen seien Äthylenglykol, Propandiole, Butandiole, Pentandiole und Hexandiole, Octandiole, etc., genannt. Äthylenglykol wird bevorzugt.

Bei der Herstellung des Polyesterimids (A) sollte normalerweise in Übereinstimmung mit der üblichen Arbeitsweise ein Überschuß an Alkoholgruppen über die Carboxylgruppen vorliegen. Die bevorzugten Verhältnisse der Bestandteile, und des Verhältnisses von Estergruppen zu Imidgruppen, sind in vollem Umfang herkömmlich (vgl. die oben zitierten Patentschriften) und es werden die besonders bevorzugten Verhältnisse der Bestandteile weiter unten mehr im einzelnen beispielhaft angegeben werden. Das Polyesterimid kann auf zwei Wegen hergestellt werden, von denen beide geeignete Lacke zum Mischen gemäß der vorliegenden Erfindung liefern. Bei der einen Arbeitsweise werden zu Beginn der Polymerisation alle Reaktionsteilnehmer in das Reaktionsgefäß eingetragen.

05.10.81

3139618

- 9 - 73

Die Reaktion wird in üblicher Weise durchgeführt, z.B. unter Bedingungen, wo das Nebenprodukt destilliert, z.B. bei 190° bis 250°C, bis die Säurezahl einer Probe auf einen Wert von unterhalb etwa 6 bis 7 mg KOH/g, und vorzugsweise bis herunter auf weniger als 1,0 fällt, und dann das Erhitzen des Reaktionsgemisches unterbrochen. Das Lösungsmittel kann dann zu der heißen Mischung zugesetzt werden und diese wird für den Zeitraum, der zur Sicherstellung einer homogen Mischung benötigt wird, heiß gehalten. Auf einem anderen Weg wird eine Zweistufenreaktion durchgeführt. Zuerst wird ein hydroxylreicher Polyester aus den Bestandteilen (c), (d) und (e) hergestellt und nach Beendigung dieser Reaktion dann die Bestandteile (a) und (b) zugegeben und die Reaktion unter den Bedingungen einer Nebenprodukt-Destillation fortgesetzt, wobei die Säurezahl wiederum auf einen Wert von 6 bis 7, z.B. bis 1,0 oder darunter, fällt. Das Erhitzen wird unterbrochen und anschließend das Lösungsmittel wie zuvor wiederum zu der heißen Reaktionsmischung zugegeben.

Zur Herstellung des Polyesteramidimids liegt das äquivalente Verhältnis von Tricarbonsäure-Material, wie Trimellithsäureanhydrid, zu aliphatischem Dicarbonsäure-Material, wie Azelainsäure, im Bereich von etwa 1 : 3 und 9 : 1, und ist bevorzugterweise 3 : 1. Das Verhältnis der Äquivalente von Tricarbonsäure-Material zu Polyamin, wie Methylen dianilin, liegt im Bereich von etwa 1 : 4 bis 9 : 10, und ist bevorzugterweise etwa 3 : 4. Das äquivalente Verhältnis von Polyamin, wie Methylen dianilin zu Glykol, wie Äthylen glykol, liegt im Bereich von etwa 99 : 1 bis 4 : 1, und ist besonders bevorzugt etwa 9 : 1. Im allgemeinen werden die Bestandteile bei 190°C bis 250°C umgesetzt, bis der gewünschte Carboxylgehalt erreicht ist, der etwa 2,5 bis 2,7 % beträgt. Das Glykol wird zugesetzt, wenn das Tricarbonsäure-

- /10 -

05.10.81

3139618

- 10 - 14

Material, die aliphatische Säure und das Polyamin zu dem gewünschten Carboxylgehalt umgesetzt worden sind. Die Tricarbonsäure und die aliphatische Säure können zusammen oder getrennt zu dem Polyamin zugegeben werden.

Bei den Ausführungsformen, welche ein Lösungsmittel verwenden, ist das im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bevorzugt verwendete aromatische Lösungsmittel Kresol. In Verbindung mit Kresol werden irgendwelche aus der Zahl der Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel, einschließend Solvesso 100, das eine Mischung von Mono-, Di- und Trialkyl-(hauptsächlich Methyl)-benzolen ist, mit einem Flammpunkt von etwa  $45^{\circ}\text{C}$  ( $113^{\circ}\text{F}$ ) und einem Destillationsbereich von etwa  $159^{\circ}$  bis  $178^{\circ}\text{C}$  ( $318^{\circ}\text{F}$  bis  $352^{\circ}\text{F}$ ) verwendet, wobei ein derartiges Lösungsmittel von der Firma Exxon Company hergestellt wird. Ein anderes, im vorliegenden Zusammenhang brauchbares Lösungsmittel ist Exxon 670-Lösungsmittel, eine Mischung von Mono-, Di- und Trialkyl-(hauptsächlich Methyl)-benzolen mit einer API-Dichte [ $16^{\circ}\text{C}$  ( $60^{\circ}\text{F}$ )] von 31,6 %, einem spezifischen Gewicht bei  $16^{\circ}\text{C}$  ( $60^{\circ}\text{F}$ ) von 0,8676, einem Misch-Anilinpunkt von  $-12^{\circ}\text{C}$  ( $11^{\circ}\text{F}$ ) und einem Destillationsbereich von etwa  $142^{\circ}$  bis  $174^{\circ}\text{C}$  ( $288^{\circ}\text{F}$  bis  $346^{\circ}\text{F}$ ).

Lacke für die Beschichtung von Leitern werden durch Mischen der Harze oder der Lösungen der Harze (A) und (B) innerhalb der oben angegebenen und nachfolgend durch Beispiele belegten Verhältnisse hergestellt.

Die so hergestellten Drahtlacke werden auf einen elektrischen Leiter, z.B. auf Kupfer-, Aluminium-, Silber- oder rostfreiem Stahldraht in herkömmlicher Weise aufgebracht. Zur Erläuterung sei bemerkt, daß Drahtgeschwindigkeiten von 4,6 bis 19,8 m/min (15 bis 65 feet/min) mit Drahtturm-Tem-

- /11 -

peraturen von 121° und 493°C (250° und 920°F) angewandt werden können. Der Aufbau der Schicht auf dem Draht kann durch wiederholte Durchgänge durch die Harzzubereitung gesteigert werden. Die aus den erfindungsgemäßen Lacken hergestellten Überzüge haben ausgezeichnete Glätte, Beibehaltung der Biegsamkeit oder Flexibilität, Stetigkeit, Lösungsmittelbeständigkeit, Wärmealterung, Verlustfaktoren, Durchschneidebeständigkeit, Wärmeschock, Abriebbeständigkeit und Durchschlagfestigkeit.

Wenn die Lacke der vorliegenden Erfindung als Unterschicht verwendet werden, werden sie auf den Leiter, wie oben geschildert, aufgebracht und bis zu herkömmlichen Dicken, z.B. durch Vielfachschritte, aufgebaut. Dann wird eine Ummantelung von geringerer Wandstärke aus einem verschiedenartigen Lack als Oberschicht aufgebracht. Dieser Lack kann, jedoch ohne Beschränkung, ein Polyamidimid sein, z.B. das Reaktionsprodukt in der Wärme von Trimellithsäureanhydrid und Methylendianilindiisocyanat, oder eines Ätherimids, eines Polyesters, eines Nylons, eines isocyanurierten Polyesterpolyimids, und dergleichen. Wenn die Lacke der vorliegenden Erfindung als Oberschicht verwendet werden, bringt man sie als Ummantelung von geringerer Wandstärke auf einem Leiter auf, der vorher mit einer Unterschicht eines verschiedenartigen Lackes, wie beispielsweise mit einem Polyester oder einem Polyesterimid, etc., versehen worden ist. Geeignete Lacke vom zweiten Typ werden z.B. in den US-PSen 2 936 296, 3 342 780, 3 426 098, 3 428 486 und 3 493 413 gezeigt, auf die hier Bezug genommen wird, um eine zu sehr ins einzelne gehende Beschreibung zu vermeiden.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der vorliegenden Erfindung, sollen jedoch diese, sowie die



Ansprüche keinesfalls einschränken.

B e i s p i e l 1

(a) Polyesterimid - Ein Polyesterimid-Drahtlack wird hergestellt, indem man in einen Kolben von geeigneter Größe die nachfolgenden Bestandteile einbringt:

	<u>Gewichtsteile</u>
Äthylenglykol .....	214,2
Terephthalsäure .....	582,5
Tris(2-hydroxyäthyl)-isocyanurat .....	820,7
Tetraisopropyltitanat .....	22,2
Kresol .....	1076,4
Methyldianilin .....	298,1
Trimellithsäureanhydrid .....	574,0

Die Bestandteile werden etwa 2 Stunden lang auf etwa 215°C erhitzt und auf dieser Temperatur etwa 8 bis 10 Stunden lang gehalten. Dann wird ausreichend Kresol zugesetzt, um den Feststoffgehalt auf 27 Gewichtsprozent herabzusetzen und die Mischung 8 Stunden lang auf etwa 200°C gehalten, bis sie vollständig homogen ist.

(b) Polyesteramidimid - Ein mit einem Thermometer, einer Dean-Stark-Falle, einem Rührer, einem Kühler, einem Zugabestutzen und einem Stickstoffeinleitungsrohr versehenes Reaktionsgefäß wird mit 211,5 Teilen Azelainsäure, 648 Teilen Trimellithsäureanhydrid, 892 Teilen Methyldianilin, 1 Teil Tetraisopropyltitanat und 1227 Teilen eines Lösungsmittels, das aus 55 Teilen Kresol und 45 Teilen Phenol besteht, beschickt. Der Inhalt wird auf 200° bis 205°C erhitzt, das Wasser gesammelt und die Temperatur gehalten, bis ein Carboxylgehalt von 3,4 erreicht ist. Dann werden

3139618

3139618

- 13 - 17.

weitere 3070 Teile des obigen Kresol-Phenol-Lösungsmittels zugegeben, das Erhitzen auf etwa 200°C fortgesetzt, bis der Prozentgehalt an Carboxyl etwa 1,8 beträgt. Zu diesem Zeitpunkt werden 40 Teile Äthylenglykol zugegeben und eine Temperatur von annähernd 200°C aufrechtgehalten, bis der Prozentgehalt an Carboxyl 0,55 beträgt. Der Inhalt wird dann unter Verwendung eines Lösungsmittels, das aus 75 Teilen Kresol und 25 Teilen Solvesso 100-Kohlenwasserstoff besteht, auf annähernd 25 % Feststoffe verdünnt. Die Gardner-Holt-Viskosität ist  $\approx 1 \frac{3}{4}$  oder etwa 3,4 cm<sup>2</sup>/s (3400 cSt) bei 25°C.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der derzeitigen Drahtbeschichtungsversuche unter Verwendung eines Polyesterimid-Drahtlacks des Typs von Beispiel 1(a) (Imidex-E der Firma General Electric Company) und einer Mischung eines derartigen Lackes mit einem Polyesteramidimid-Lack des Typs, wie er in Beispiel 1(b) beschrieben ist, angegeben. Die Mischung wurde durch Mischen von 95 Teilen des 27%igen Polyesterimid-Lacks mit 5 Teilen des Polyesteramidimid-Lacks mit 25 % Feststoffen hergestellt. Der beschichtete elektrische Leiter war ein Kupfer-Magnetdraht mit einem Durchmesser von 1,024 mm (0,0403 inch), wobei der Draht in einem 4,6 m (15 foot) hohen, gasbeheizten Turm mit einer Bodentemperatur von 245°C und einer oberen Temperatur von 400°C gehärtet wurde. Der Draht wurde nach dem Beschichten und Härten visuell in üblicher Weise auf seine Glätte hin betrachtet und die Flexibilität bei 25 % Dehnung untersucht; die Untersuchung auf Wärmeschock erfolgte bei 220°C, nachdem er um 20 % gereckt worden war, und auf Durchbrennen, was ein Hinweis auf die Beständigkeit gegenüber hohen Temperaturen in der Wicklung eines blockierten Motors ist. Derartige Untersuchungsverfahren sind dem Fachmann bekannt und bei-

- /14 -

spielsweise in den US-PSen 2 936 296, 3 297 785 und 3 555 113, und auch an anderen Stellen, beschrieben. Die Flexibilität der Beschichtungen werden kennzeichnenderweise durch Recken des beschichteten elektrischen Leiters um 25 % seiner ursprünglichen Länge und Wickeln desselben um einen abgestuften Dorn mit Durchmessern vom Ein-, Zwei- und Dreifachen des Drahtdurchmessers bestimmt, wobei der kleinste Dorn-durchmesser, bei welchem kein Versagen erfolgt, als Versuchswert genommen wird. Die Bestimmung des Verlustfaktors (D.F.) erfolgt durch Eintauchen eines gebogenen Abschnittes eines beschichteten Drahtes in heißes Quecksilber und Messen bei 60 bis 1000 Hertz mittels einer General Radio Bridge, oder deren Äquivalent, die mit der Probe und dem Quecksilber verbunden ist. Die Werte werden in Prozenteinheiten bei der spezifizierten Temperatur in Celsiusgraden angegeben (Reference National Electrical Manufacturers Association Publ. No. MW 1000 Part 3, paragraph 9.1.1). Die Alterung in der Wärme wird durch Placieren einer Spule von ungerecktem, ungebogenen beschichteten Draht in einem Ofen unter den spezifizierten Bedingungen durchgeführt und nach 21 Stunden bewertet. Die Werte werden in Dorndurchmessern angegeben, bei welchen nach 21 Stunden bei 175°C und 0 % Recken kein Versagen auftritt. Die Durchschneidetemperatur wird bestimmt, indem man zwei Drahtlängen in rechten Winkeln anordnet, eine Länge mit einem Gewicht belastet und die Temperatur erhöht, bis das thermoplastische Fließen einen elektrischen Kurzschluß bewirkt. Die Werte werden in Celsiusgraden bei 2000 g angegeben (Reference NEMA-Method 50.1.1). Die Durchschlagfestigkeit wird an verdrehten Proben bestimmt, an welche eine 60 Hertz-Spannung angelegt wird, bis der Durchschlag erfolgt. Die Durchschlagsspannung wird mit einem Meßgerät gemessen, das eine Kalibrierung in Effektivvolt (root-mean-square volts) aufweist. Die Werte werden in Kilo-

- 15 - 19.

volt (kV) angegeben (Reference NEMA-Method 7.1.1).

Die beschichteten Drähte haben die folgenden Eigenschaften:

T a b e l l e  
Mit Polyesterimid und mit Polyesterimid-Polyesteramidimid  
beschichtete Drähte

<u>Beispiel</u> .....	<u>1A**</u>	<u>1</u>
<u>Zusammensetzung (Gewichtsteile)</u>		
Polyesterimid-(a)-Lack .....	100	95
Polyesteramidimid-(b)-Lack .....	-	5
<u>Arbeitsweise</u> .....		
Drahtgeschwindigkeit $\frac{\text{m}}{\text{min}}$ .....	17,4	17,4
(foot/min) .....	(57)	(57)
Dickenaufbau $\frac{\mu\text{m}}$ .....	$\sim 76$	$\sim 76$
(mil) .....	( $\sim 3,0$ )	( $\sim 3,0$ )
<u>Eigenschaften</u>		
<u>Glätte</u> .....	Glatt	Glätter
Biegen, 25 %, Durchmesser .....	1	1
Kontinuität $\frac{\text{Bruchstellen}}{61 \text{ m}}$ .....	3	0
(Bruchstellen/200 feet)		
Verlustfaktor, 220°C .....	4,4	5,5
Durchschneiden, °C .....	397	384
Durchschlagfestigkeit, kV .....	8	11
Wärmealterung, 21 h/175°C .....	1X	1X
Abrieb, einmal Kratzen .....	1100	1300
Wiederholt Kratzen .....	27	30

Der Draht gemäß der vorliegenden Erfindung war glatter und hatte eine bessere Kontinuität und eine bessere Abriebbeständigkeit. Wenn die Beschichtungsgeschwindigkeit auf 19,8 m/min

- /16 -

(65 feet/min) gesteigert wurde, begann die Polyesterimid-Vergleichsprobe wellig zu werden, Blasen zu bilden und sich zu verschlechtern. Die gemischte Zubereitung gemäß der vorliegenden Erfindung ließ sich auch bei 19,8 m/min (65 feet/min) Beschichtungsgeschwindigkeit genau so gut beschichten, wie bei 17,4 m/min (57 feet/min).

#### B e i s p i e l   2

Nach dem allgemeinen Verfahren von Beispiel 1 wurden 95 Gewichtsteile eines kommerziellen Polyesterimids aus Äthylenglykol, Tris(2-hydroxyäthyl)-isocyanurat, Methyldianilin, Trimellithsäureanhydrid und Terephthalsäure mit einem Gehalt von 25 % Feststoffen in Kresol-Lösungsmittel und 5 Gewichtsteile eines kommerziellen Polyesteramidimids aus Azelainsäure, Trimellithsäureanhydrid, Methyldianilin und Äthylenglykol in einem Kresol-Phenol/Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel mit einem Gehalt von 27 % Feststoffen 30 Minuten lang gemischt und anschließend filtriert. Die erhaltene erfindungsgemäße Zubereitung hatte einen Feststoffgehalt von 26,0 bis 28,0 bei 200°C und eine Viskosität im Bereich von 350 bis 550 mPa.s (350 bis 550 cP) bei 30°C.

#### B e i s p i e l   3

Das allgemeine Verfahren von Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei der Polyesterimid-Gehalt auf 93 Gewichtsteile verringert und der Polyesteramidimid-Gehalt auf 7 Gewichtsteile erhöht wurde. Der Feststoffgehalt lag im Bereich von 26 bis 28 Gewichtsprozent bei 200°C und die Viskosität im Bereich von 350 bis 550 mPa.s (350 bis 550 cP) bei 30°C. Im Vergleich zu Beispiel 2 lieferte dieses Beispiel beschichtete Leiter mit etwas verbesserten thermischen Eigenschaften.

Es wurden in einem wie oben beschriebenen Turm zweifach beschichtete Drähte hergestellt.

Auf den ersten Draht wurde ein Basisüberzug aus einem Polyester von Dimethylterephthalat, Äthylenglykol und Glycerin, hergestellt gemäß der US-PS 2 936 296, in einer Dicke von etwa 58,4 µm (2,3 mil) aufgebracht. Auf diese Beschichtung wurde dann ein dünnerer, darüberliegender Überzug von 7,6 µm (0,3 mil) aus dem gemischten Polyesterimid-Polyesteramidimid des Beispiels aufgebracht. Man erhielt einen beschichteten Kupferleiter gemäß der vorliegenden Erfindung.

Im zweiten Fall enthielt ein mit dem gemischten Polyesterimid-Polyesteramidimid gemäß der vorliegenden Erfindung beschichteter Draht (Beispiel 1) eine darauf aufgebrachte äußere Schicht eines Amidimids, hergestellt durch Mischen und Erhitzen von Trimellithsäureanhydrid und dem Diisocyanat von Methylendianilin. Man erhielt einen beschichteten Kupferleiter gemäß der vorliegenden Erfindung.

Auf alle in der vorliegenden Beschreibung angeführten Patentschriften und Veröffentlichungen wird ausdrücklich Bezug genommen und der Offenbarungsgehalt aller dieser Veröffentlichungen durch diese Bezugnahme in vollem Umfang in die vorliegende Anmeldung aufgenommen. Offensichtlich ist es möglich, in der vorliegenden Erfindung nach Kenntnisnahme der vorliegenden Beschreibung viele Variationen durchzuführen. Beispielsweise kann das Alkyltitanat weggelassen werden. Blockierte Polyisocyanate und/oder Phenol-Formaldehydharz kann zugegeben werden oder sie können mit einem Melamin-Formaldehydharz substituiert sein. Metalltrockner können ebenfalls zugesetzt werden, z.B. 0,2 bis 1,0 %, bezogen auf die gesamten Feststoffe, an Zinkoctoat, Cadmiumlinoleat, Calciumoctoat, und dergleichen. Alle derartigen offensichtlichen Veränderungen liegen im Rahmen der vorliegenden Erfindung bzw. der anliegenden Patentansprüche.

\*\*\*\*\*